

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07. 7. 2004

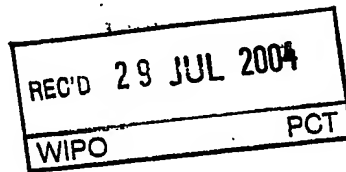
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月10日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-106210
[ST. 10/C]: [JP2003-106210]

出 願 人
Applicant(s): 新日本製鐵株式会社



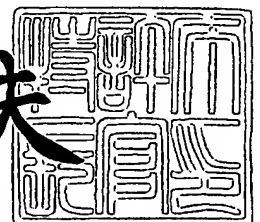
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 NS00436
【提出日】 平成15年 4月10日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C23C 20/02
C22C 38/02

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 池松 陽一

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 田中 幸基

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 林 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 澤田 英明

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

【氏名】 高橋 彰

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

【氏名】 本田 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 北九州市戸畑区飛幡町 1-1 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 末廣 正芳

【発明者】

【住所又は居所】 北九州市戸畑区飛幡町 1-1 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 高田 良久

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107892

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 俊太

【選任した代理人】

【識別番号】 100105441

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 久喬

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089005

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高強度溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、

C: 0.05~0.40%、

Si: 0.2~3.0%、

Mn: 0.1~2.5%

を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼板の表面に、

Al: 0.01~1%

を含有し、残部がZnと不可避的不純物からなるZnめっき層を有し、さらに、
該めっき層と鋼板の界面から2μm以内の鋼板内部に、Al酸化物、Si酸化物、
Mn酸化物、又はAl、Si、Mnの2種以上からなる複合酸化物から選ばれる
1種以上の酸化物粒子を含有することを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板
。

【請求項2】 前記鋼板がさらに、質量%で、

Al: 0.01~2%、

B: 0.0005~0.01%未満、

Ti: 0.01~0.1%未満、

V: 0.01~0.3%未満、

Cr: 0.01~1%未満、

Nb: 0.01~0.1%未満、

Ni: 0.01~2.0%未満、

Cu: 0.01~2.0%未満、

Co: 0.01~2.0%未満、

Mo: 0.01~2.0%未満

のうちの1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載の高強度
溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 前記酸化物粒子が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミ
ニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム

酸化物、マンガンアルミニウムシリケートのいずれか1種以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項4】 前記酸化物粒子の平均直径が、 $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項5】 連続式溶融亜鉛めっき設備により、溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法であって、該設備の還元炉における再結晶焼鈍工程での加熱温度 T を $650\sim 900^{\circ}\text{C}$ とし、さらに、該還元炉の雰囲気の水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ と水素分圧 P_{H_2} との比 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ が、

$$1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4} \leq P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \leq 6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$$

を満足する雰囲気に鋼板を通板して、鋼板の表面から $2\mu\text{m}$ までの深さの領域に請求項1記載の酸化物粒子を形成し、次いで、溶融亜鉛めっき処理を行うことを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項6】 前記鋼板の成分が、質量%で、

C: $0.05\sim 0.40\%$ 、

Si: $0.2\sim 3.0\%$ 、

Mn: $0.1\sim 2.5\%$

を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなることを特徴とする請求項5に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項7】 前記鋼板がさらに、質量%で、

Al: $0.01\sim 2\%$ 、

B: $0.0005\sim 0.01\%$ 未満、

Ti: $0.01\sim 0.1\%$ 未満、

V: $0.01\sim 0.3\%$ 未満、

Cr: $0.01\sim 1\%$ 未満、

Nb: $0.01\sim 0.1\%$ 未満、

Ni: $0.01\sim 2.0\%$ 未満、

Cu: $0.01\sim 2.0\%$ 未満、

Co: $0.01\sim 2.0\%$ 、

Mo : 0.01 ~ 2.0 %未満

のうちの1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項6に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項8】 前記酸化物粒子が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートから選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項5乃至7のいずれかに記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車用鋼板として用いられているSi, Mnを含有させた高強度鋼板を素材とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車業界では、環境対策のための車体軽量化と衝突安全性を両立させるため、成形性と高強度の両方の特性を兼ね備えた鋼板に対する要求が高まっている。

【0003】

このようなニーズに対し、例えば、特許文献1には、成型加工時に鋼板組織中の残留オーステナイトがマルテンサイトに変態することで高延性を示す変態誘起塑性を利用した鋼板が開示されている。この種の鋼板は、鋼中に、例えば、Cを0.05 ~ 0.4質量%、Siを0.2 ~ 3.0質量%、Mnを0.1 ~ 2.5質量%添加し、2相域で焼鈍後、冷却過程の温度パターンを制御することで複合組織を形成しており、高価な合金元素を用いることなく特性が出せるという特徴を有する。

【0004】

この鋼板に、連続溶融亜鉛めっき設備で亜鉛めっきを施す場合には、通常、鋼板表面を脱脂処理し、表面の清浄化を行い、次に、上述した組織の形成を目的として、無酸化炉で加熱して、鋼板表面に50 nm ~ 1 μ m程度の厚さの酸化鉄層

を形成した後、還元炉で焼鈍して前記酸化鉄層を還元し、続いて熔融亜鉛めっき浴に浸漬して亜鉛めっきを施す。

【0005】

しかし、前記鋼板は、通常の深絞り用冷延鋼板などと比較すると、易酸化性の元素であるSiとMnの含有量が多いため、上述した一連の工程で行われる熱処理において、鋼板表面にSi酸化物やMn酸化物やSiとMnの複合酸化物が形成されやすいという問題がある。工業的規模の設備においても、加熱工程の雰囲気酸素ポテンシャルをSiやMnが酸化されないような程度にまで低減することは困難であるため、鋼板表面におけるSi、Mnの酸化物形成は実質的に避けられない現象である。そして、鋼板表面にSi酸化層やMn酸化層が形成されると、熔融亜鉛めっき鋼板の製造工程において、鋼板表面と熔融めっきとの濡れ性が著しく劣化し、めっきが一部付着せず鋼板表面が露出する現象である“不めっき”が発生するとともに、めっきの密着性が劣化するという問題があった。特に、不めっきは、そのサイズは通常mmオーダーとなるため、その存在を目視することが可能である。

【0006】

この問題の解決策として、特許文献2では、連続熔融亜鉛めっき工程での無酸化炉による加熱処理工程において、鋼板表面に40～1000nmの酸化鉄層を形成することにより、還元工程でのSiやMnの外方拡散を防止し、Si酸化層の形成を抑制してめっき性を改善する方法が開示されている。しかし、この方法では、酸化鉄層の厚さに対して、還元時間が長すぎれば鋼板表面でSiが濃化してSi酸化層が形成され、還元時間が短すぎれば鋼板表面に酸化鉄が残存して、めっき性は改善されないという問題があった。また、最近の連続式熔融亜鉛めっき設備では、無酸化炉を用いずに輻射式加熱炉を用いた焼鈍方式が主流になりつつあり、このような設備では、前記方法は適用できないという問題があった。

【0007】

特許文献3では、SiやMnの外方拡散の抑制を目的として、焼鈍前、鋼板表面にプレめっきを施す方法が提案されている。ただし、プレめっき法ではめっき設備が必要となるため、そのスペースがない場合は採用できない。また、多量の

SiやMnを含有する鋼板ではプレめっき量の増加が必要とされ、生産性の低下を招くことなどの問題点があった。

【0008】

また、特許文献4では、焼鈍時のSiやMnの選択酸化を防ぐ方法として、鋼板を熱間圧延した後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中で650～950℃の温度範囲で熱処理を施すことによって、地鉄表層部に十分な内部酸化層を形成する方法が開示されている。しかし、この方法では、従来の連続溶融亜鉛めっき工程に加えて、さらに、内部酸化層を形成するための熱処理工程と酸洗処理工程が必要となるため、製造コストの上昇を招くという問題があった。

【0009】

【特許文献1】

特開平5-59429号公報

【特許文献2】

特開昭55-122865号公報

【特許文献3】

特開平2-38549号公報

【特許文献4】

特開2000-309824号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上記問題に鑑み、本発明では強度と成形性に優れ、不めっきなどのめっき不良が無くかつ良好なめっき密着性を兼ね備えた溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを課題とする。さらに、従来の連続式溶融亜鉛めっき製造設備に設備改造や工程を加えることなく、低コストで上記溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記問題を解決するため、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、溶融めっき

前の再結晶焼鈍工程において、鋼板表面の内部に、Al 酸化物、Si 酸化物、Mn 酸化物、又はAl、Si、Mnの2種以上からなる複合酸化物から選ばれる1種以上の酸化物粒子を、単独または複合して形成させ、鋼板表面に生成する外部酸化層の生成量を抑制することにより、鋼板表面のめっきの濡れ性や密着性が改善されることを新たに見出し、良好なめっき性ととも強度と成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板を提供できることを可能とした。

【0012】

なお、本発明者らは、上述の溶融亜鉛めっき鋼板は、連続式溶融亜鉛めっき設備の再結晶焼鈍工程において、還元炉内の雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比 (P_{H_2O}/P_{H_2}) を加熱温度 T (°C) に対して、

$$1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4} \leq P_{H_2O}/P_{H_2} \leq 6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$$

を満たすように調整して、鋼板の表面から $2 \mu m$ までの深さの領域に酸化物粒子を形成した後、次いで、溶融亜鉛めっき処理を行うことにより得られることを見出した。

【0013】

すなわち、本発明は以下をその要旨とする。

(1) 質量%で、C: 0.05~0.40%、Si: 0.2~3.0%、Mn: 0.1~2.5%を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなる鋼板の表面に、Al: 0.01~1%を含有し、残部がZnと不可避免の不純物からなるZnめっき層を有し、さらに、該めっき層と鋼板の界面から $2 \mu m$ 以内の鋼板内部に、Al 酸化物、Si 酸化物、Mn 酸化物、又はAl、Si、Mnの2種以上からなる複合酸化物から選ばれる1種以上の酸化物粒子を含有することを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

(2) 前記鋼板がさらに、質量%で、Al: 0.01~2%、B: 0.0005~0.01%未満、Ti: 0.01~0.1%未満、V: 0.01~0.3%未満、Cr: 0.01~1%未満、Nb: 0.01~0.1%未満、Ni: 0.01~2.0%未満、Cu: 0.01~2.0%未満、Co: 0.01~2.0%未満、Mo: 0.01~2.0%未満のうちの1種又は2種以上を含有すること

を特徴とする (1) に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

(3) 前記酸化物粒子が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートのいずれか 1 種以上であることを特徴とする (1) 又は (2) に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

(4) 前記酸化物粒子の平均直径が、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする (1) 乃至 (3) のいずれかに記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

(5) 連続式溶融亜鉛めっき設備により、溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法であって、該設備の還元炉における再結晶焼鈍工程での加熱温度 T を $650 \sim 900^\circ\text{C}$ とし、さらに、該還元炉の雰囲気の水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ と水素分圧 P_{H_2} との比 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ が、 $1.4 \times 10^{-10}T^2 - 1.0 \times 10^{-7}T + 5.0 \times 10^{-4} \leq P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \leq 6.4 \times 10^{-7}T^2 + 1.7 \times 10^{-4}T - 0.1$ を満足する雰囲気に鋼板を通板して、鋼板の表面から $2\ \mu\text{m}$ までの深さの領域に前記 (1) 記載の酸化物粒子を形成し、次いで、溶融亜鉛めっき処理を行うことを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(6) 前記鋼板の成分が、質量%で、 $\text{C}: 0.05 \sim 0.40\%$ 、 $\text{Si}: 0.2 \sim 3.0\%$ 、 $\text{Mn}: 0.1 \sim 2.5\%$ を含有し、残部が Fe および不可避免的不純物からなることを特徴とする (5) に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(7) 前記鋼板がさらに、質量%で、 $\text{Al}: 0.01 \sim 2\%$ 、 $\text{B}: 0.0005 \sim 0.01\%$ 未満、 $\text{Ti}: 0.01 \sim 0.1\%$ 未満、 $\text{V}: 0.01 \sim 0.3\%$ 未満、 $\text{Cr}: 0.01 \sim 1\%$ 未満、 $\text{Nb}: 0.01 \sim 0.1\%$ 未満、 $\text{Ni}: 0.01 \sim 2.0\%$ 未満、 $\text{Cu}: 0.01 \sim 2.0\%$ 未満、 $\text{Co}: 0.01 \sim 2.0\%$ 未満、 $\text{Mo}: 0.01 \sim 2.0\%$ 未満のうちの 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする (6) に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(8) 前記酸化物粒子が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする (5) 乃至 (7) のいずれかに記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板は、優れたプレス成形性と強度の両方を兼ね備え、且つ、不めっきなどのめっき不良がなく、めっき密着性に優れることを特徴とする。

【0015】

この特徴を付与するには、まず、鋼板自体の延性と強度を確保するため、鋼板成分として、質量%で、Cを0.05～0.40%、Siを0.2～3.0%、Mnを0.1～2.5%を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物とした。

【0016】

本発明に用いる溶融亜鉛めっき鋼板における鋼板母材の各添加元素の添加理由を以下に述べる（単位は質量%）。

【0017】

Cは、鋼板のオーステナイト相を安定化させるために添加する元素である。添加量が、0.05%未満ではその効果が期待できず、また0.40%を超えると、溶接性を悪化させるなどの本発明の溶融亜鉛めっき鋼板を実用に供する上で悪影響があるので、C添加量は0.05～0.4%とした。

【0018】

Siは、Cをオーステナイト相へ濃化させる作用によりオーステナイト相を室温においても安定に存在させるために添加する元素である。添加量が0.2%未満ではその効果は期待できず、3.0%超では内部酸化膜が厚く形成されてめっきの剥離をまねくので、Si添加量を0.2～3.0%とした。

【0019】

Mnは、熱処理過程でオーステナイト相がパーライトに変化するのを防止するために添加する。添加量が、0.1%未満ではその効果はなく、2.5%超では溶接部が破断するなど、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板を実用に供する上での悪影響があるので、添加するMnの濃度は0.1～2.5%とした。

【0020】

本発明の鋼板母材は、基本的には上記の元素を添加したものであるが、添加す

る元素はこれらの元素だけに限定されるものでなく、鋼板の諸特性を改善する効果があることが既に公知であるような元素、例えば、プレス成形性を高める効果のある Al を添加しても良い。鋼板のプレス成形性を高めるために添加する Al は、0.01%以上であることが望ましいが、Al の過剰な添加はめっき性の劣化や介在物の増加を招くので、Al の添加量は 2%以下が望ましい。

【0021】

また、例えば、焼入れ向上効果のある B、Ti、V、Cr、Nb のうち、B を 0.0005~0.01%未満、Ti を 0.01~0.1%未満、V を 0.01~0.3%未満、Cr を 0.01~1%未満、Nb を 0.01~0.1%未満添加してもよい。これらの元素は、鋼板の焼入れ性の向上を期待して添加するもので、それぞれ上記の添加濃度未満では焼入れ性の改善効果が期待できない。また、それぞれ上記の添加濃度の上限以上に添加しても良いが、効果が飽和し、コストに見合うだけの焼入れ性改善効果は期待できなくなる。

【0022】

また、例えば、強度改善効果のある Ni、Cu、Co、Mo などそれぞれ 0.01~2.0%未満添加しても良い。これらの元素は、強度改善効果を期待して添加するもので、規定の濃度未満では強度改善効果が期待できず、一方、過剰の Ni、Cu、Co、Mo の添加は、強度の過剰や合金コストの上昇につながる。また、P、S、N などの、一般的な不可避元素を含有していても良い。

【0023】

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板に、室温での加工誘起変態による優れた加工性と強度を付与するため、フェライト相中にオーステナイト相を体積率で 2%以上含む鋼板組織とすることが好ましい。このオーステナイト相の体積率が 20%を超えると、極度に厳しい成形を施した場合に、プレス成形した状態で多量のマルテンサイトが存在する可能性を高めることになり、このことは、二次加工性や衝撃性において問題を引き起こすことがある。従って、オーステナイトの体積率は、20%以下とすることが好ましい。又、その他の組織として、硬質なベイナイトを体積率で 10%以下含有してもよい。ベイナイト変態は、ミクロ組織中のオーステナイト中に効果的に炭素を濃化させ、オーステナイトを安定化させるもので

あるが、体積率で10%を超えると、必要なオーステナイト量が確保できなくなる。

【0024】

これらのミクロ組織における体積率は、フェライトについては光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM) によるミクロ組織観察により、また、オーステナイトの体積率はMo管球を用いたX線回折法で、フェライト、オーステナイトに対応した回折ピークの積分強度を評価することにより求めることができる。さらに、ベイナイトはこれらフェライト、オーステナイトの体積率の値から求めることができる。

【0025】

本発明に係る溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層の組成は、質量%で、Alが0.01~1%で、残部がZnと不可避免の不純物からなる組成とした。

【0026】

この理由は、0.01%未満のAl量で通常の溶融めっき処理を行うと、めっき処理時にZn-Fe合金化反応が起こり、めっき/鋼板界面に脆い合金層が発達し、めっき密着性が劣化するためであり、1%を超えるとFe-Al合金層の成長が顕著となりめっき密着性を阻害するためである。また、めっきの目付け量については特に制約はないが、耐食性の観点から10g/m²以上、加工性の観点からすると150g/m²以下であることが望ましい。

【0027】

つぎに、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の構造について説明する。

【0028】

図1に、本発明例に係る溶融亜鉛めっき鋼板の断面の模式図を示す。本発明の溶融化亜鉛めっき鋼板は、めっき層と鋼板の界面から2μm以内の鋼板内部に、Al酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、又はAl、Si、Mnの2種以上からなる複合酸化物の何れか1種以上からなる酸化物粒子を、単独または複合して含有することを特徴とする。本発明の溶融亜鉛めっき鋼板では、めっき層の密着性を阻害する上記酸化物が界面近傍の鋼板内部に形成されるため、めっき層と鋼板が直接反応することにより、めっき層の密着性が向上する。

【0029】

めっき層／鋼板界面近傍の鋼板内部に存在する酸化物粒子の大きさは、 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。この理由は、酸化物粒子の平均直径を $1\mu\text{m}$ 超にすると、溶融亜鉛めっき鋼板の加工時に、酸化物粒子が割れの起点になりやすく、加工部の耐食性を劣化させるという、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板を実用に供する際に悪影響が現れやすいからである。

【0030】

なお、本発明で言うところの酸化物粒子の平均直径とは、めっき層の断面を観察して検出した酸化物粒子の平均の円相当径を指しており、酸化物粒子が球状であるか板状あるいは針状であるかなどの形状は問わない。

【0031】

酸化物粒子の平均直径を測定する方法としては、溶融亜鉛めっき鋼板の断面を研磨する、または、集束イオンビーム装置による微細加工により断面を露出させた試料を作製した後、SEMによる組織観察、X線マイクロアナリシスによる面分析、オージェ電子分析法による面分析によって分析する方法が挙げられる。または、めっき層を含むように鋼板断面を薄片に加工した後、透過型電子顕微鏡によって観察しても良い。本発明に関しては、これらの分析法によって得られた画像データを画像解析して酸化物粒子の円相当径を算出し、その平均値が $1\mu\text{m}$ 以下であれば良く、観察した領域内に $1\mu\text{m}$ 超の粒子を含んでいても良い。

【0032】

また、上記酸化物粒子のめっき層中での含有量については、特に制約は設けないが、めっき層中に 1×10^{11} 個/ cm^2 以下の粒子密度で含有していることが好ましい。酸化物粒子の含有量が 1×10^{11} 個/ cm^2 超の過剰の酸化物粒子は、めっき層の剥離の原因になるからである。

【0033】

つぎに、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法について説明する。

【0034】

本発明では、連続式溶融亜鉛めっき設備によって、上述の高強度鋼板に溶融亜鉛めっきを行う。

【0035】

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法では、連続式溶融亜鉛めっき設備の再結晶焼鈍工程において、鋼板が上記のような所望の組織となるように加熱パターンを設定する。すなわち、還元炉で、鋼板を 650～900℃の 2 相共存領域で、30 秒～10 分間焼鈍する。

【0036】

還元炉内の雰囲気は、水素ガスを 1～70 質量%の範囲で含む窒素ガスとし、炉内に水蒸気を導入して雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比 (P_{H_2O}/P_{H_2}) を調整する。本発明では、この再結晶焼鈍工程における上記加熱温度 T (℃) に対して、還元炉の雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比 (P_{H_2O}/P_{H_2}) を、

$$1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4} \leq P_{H_2O}/P_{H_2} \leq 6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$$

となるように調整する。

【0037】

還元炉の雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比 (P_{H_2O}/P_{H_2}) を上記範囲に限定した理由は以下のとおりである。すなわち、本発明では、鋼板に質量%で、Si を 0.2% 以上、Mn を 0.1% 以上添加するので、 P_{H_2O}/P_{H_2} が $1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4}$ 未満であると、鋼板表面に外部酸化膜が形成され、めっきの密着不良が起こるからである。また、本発明では、鋼板に添加する Si は 3.0% 以下、Mn は 2.5% 以下であるので、 P_{H_2O}/P_{H_2} が $6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$ を超えると、ファイヤライトなどの Fe 酸化物が形成されるようになり、不めっきが発生するからである。上記方法で焼鈍することによって、鋼板表面から 2 μm までの深さの領域に、Al 酸化物、Si 酸化物、Mn 酸化物、又は Al、Si、Mn の 2 種以上からなる複合酸化物から選ばれる酸化物粒子の一種以上を、単独または複合して含有する構造を形成することができる。

【0038】

つづいて、めっき工程では、前記鋼板を毎秒 2～200℃の冷却速度で、350～500℃の温度範囲に冷却して、5 秒～20 分間保持した後、質量%で、A

1 が 0.01～1%含有し、残部が Zn と不可避的不純物からなる熔融亜鉛めっき浴に浸漬してめっきを施す。このときのめっき浴の温度や浸漬時間には特に制約を設けることはなく、また、上記のめっき工程における加熱および冷却パターンの例が本発明を限定するものではない。

【0039】

熔融亜鉛めっき後、5℃/秒以上の冷却速度で 250℃以下まで冷却する。これにより、オーステナイト相の分解が抑制され、所望であるオーステナイト相を含む鋼板組織が得られる。

【0040】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

【0041】

表 1 に示す供試材鋼板を連続式熔融亜鉛めっき設備により、表 2 に示す条件にしたがって、再結晶焼鈍処理、めっき処理を行った。熔融亜鉛めっき浴は、浴温度：460℃、浴組成：Al を 0.1 質量%含有し残部が Zn および不可避的不純物となるように調整した。還元炉の雰囲気は、H₂ガスを 10 質量%添加した N₂ガスに水蒸気を導入し、水蒸気導入量を調整して水蒸気分圧と水素分圧の比 (P_{H₂O}/P_{H₂}) を調整した。焼鈍温度と P_{H₂O}/P_{H₂}を表 2 に示した値に設定して、表 1 に示した鋼板を再結晶焼鈍した後、めっき浴に浸漬し、窒素ガスワイピングによりめっき付着量を 60 g/m²に調整した。

【0042】

【表 1】

鋼板 記号	成分組成(質量%)										備考
	C	Si	Mn	Al	P	S	Ti	Nb	Ni	Cu	
A	0.098	0.23	1.59	0.09	0.004	0.006	0.02		0.6	0.2	本発明の範囲
B	0.112	0.21	1.55	0.68	0.005	0.007	0.02	0.01	0.01	0.2	本発明の範囲
C	0.102	1.52	1.49	0.04	0.005	0.005			0.002		本発明の範囲
D	0.061	1.41	2.28	0.29	0.004	0.006					本発明の範囲
E	0.099	1.51	0.55	0.21	0.005	0.004					本発明の範囲
F	0.115	0.11	1.44	0.47	0.006	0.003					比較例

【0043】

【表2】

処理条件 番号	焼鈍温度 (°C)	PH2O/PH2	備考
1	705	0.01	本発明例
2	705	0.0004	比較例
3	812	0.01	本発明例
4	812	0.03	本発明例
5	812	0.0004	比較例
6	812	0.0003	比較例
7	902	0.02	本発明例
8	902	0.0004	比較例

【0044】

鋼板の強度は、JIS Z 2201 により評価し、引張強さ490MPa以上を合格と判定した。鋼板の伸びは、JIS 5号引張り試験片を採取してゲージ厚さ50mm、引張り速度10mm/分にて常温引張り試験を行って評価し、30%以上の伸びを示すものを合格と判定した。

【0045】

めっき層と鋼板の界面から2μm以内の鋼板内部に存在する酸化物粒子の評価は、めっき鋼板の断面を研磨して露出させ、SEMで観察および酸化物粒子の像撮影を行った。SEMによる上記の撮影像をデジタル化し、画像解析によって酸化物に相当する輝度をもった部分を抽出して2値化画像を作成し、作成した2値化画像に対してノイズ除去の処理を施した後、粒子ごとの円相当径を計測し、観察視野内で検出した粒子全体について円相当径の平均値を求めた。

【0046】

不めっきの評価は、亜鉛めっき後の鋼板の外観を目視で観察し、不めっきの存在が認められないものを合格とした。また、めっきの密着性は、パウダリングを検査した。具体的には、180度曲げ加工後の、曲げ加工部のセロハンテープ接着・剥離後の、テープに付着しためっき層の剥離幅で評価し、この剥離巾が3mm超となった場合を不合格とした。

【0047】

表3に、評価結果を示す。表3より、熔融亜鉛めっきを施した試験材で、強度、伸び、めっき密着性、外観性のいずれも合格となるのは本発明例であって、比較例では強度と伸びは合格となるもののめっき密着性で不合格であったり、伸びとめっき密着性で合格であっても強度が不合格となった。

【0048】

【表3】

鋼板 記号	処理条件 番号	酸化物粒子の 平均径(μm)	酸化物の種類	強度	伸び	めっき	密着性	備考
A	3	0.09	SO,MO,MSO	○	○	○	○	本発明例
A	4	0.32	SO,MO,MSO	○	○	○	○	本発明例
A	5	ND	—	○	○	×	×	比較例
A	7	0.41	SO,MO,MSO	○	○	○	○	本発明例
A	8	ND	—	○	○	×	×	比較例
B	1	0.22	SO,MO,AO,ASO,MSO,MAO,MASO	○	○	○	○	本発明例
B	2	ND	—	○	○	×	×	比較例
B	3	0.1	SO,MO,AO,ASO,MSO,MAO,MASO	○	○	○	○	本発明例
B	4	0.13	SO,MO,AO,ASO,MSO,MAO,MASO	○	○	○	○	本発明例
B	5	ND	—	○	○	×	×	比較例
B	6	ND	—	○	○	×	×	比較例
C	1	0.38	SO,MO,MSO	○	○	○	○	本発明例
C	2	ND	—	○	○	×	×	比較例
C	3	0.39	SO,MO,MSO	○	○	○	○	本発明例
C	4	0.35	SO,MO,MSO	○	○	○	○	本発明例
C	5	ND	—	○	○	×	×	比較例
C	6	ND	—	○	○	×	×	比較例
C	7	0.27	SO,MO,MSO	○	○	○	○	本発明例
C	8	ND	—	○	○	×	×	比較例
D	3	0.49	SO,MO,AO,ASO,MSO,MAO,MASO	○	○	○	○	本発明例
D	4	0.42	SO,MO,AO,ASO,MSO,MAO,MASO	○	○	○	○	本発明例
D	5	ND	—	○	○	×	×	比較例
D	6	ND	—	○	○	×	×	比較例
E	3	ND	—	×	○	○	○	比較例
E	4	ND	—	×	○	○	○	比較例
E	5	ND	—	×	○	○	○	比較例
E	6	ND	—	×	○	○	○	比較例
F	1	0.12	MO,AO,ASO,MSO,MAO,MASO	○	×	○	○	比較例
F	5	ND	—	○	×	×	×	比較例

※○:合格、×:不合格、ND:検出せず
 ※酸化物の種類 酸化ケイ素:SO、酸化マンガン:MO、酸化アルミニウム:AO、アルミニウムシリケート:ASO、マンガンシリケート:MSO、マンガンアルミニウム酸化物:MAO、マンガンアルミニウムシリケート:MASO

【0049】

【発明の効果】

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき性を阻害する Si, Mn を含む酸化物を鋼板内部に形成させることにより、めっき密着性に優れ、強度と成形性を兼ね備えた鋼板であり、本発明の製造方法によれば、既存の連続式亜鉛めっき製造設備の操業条件の変更だけで低コストで製造できる。

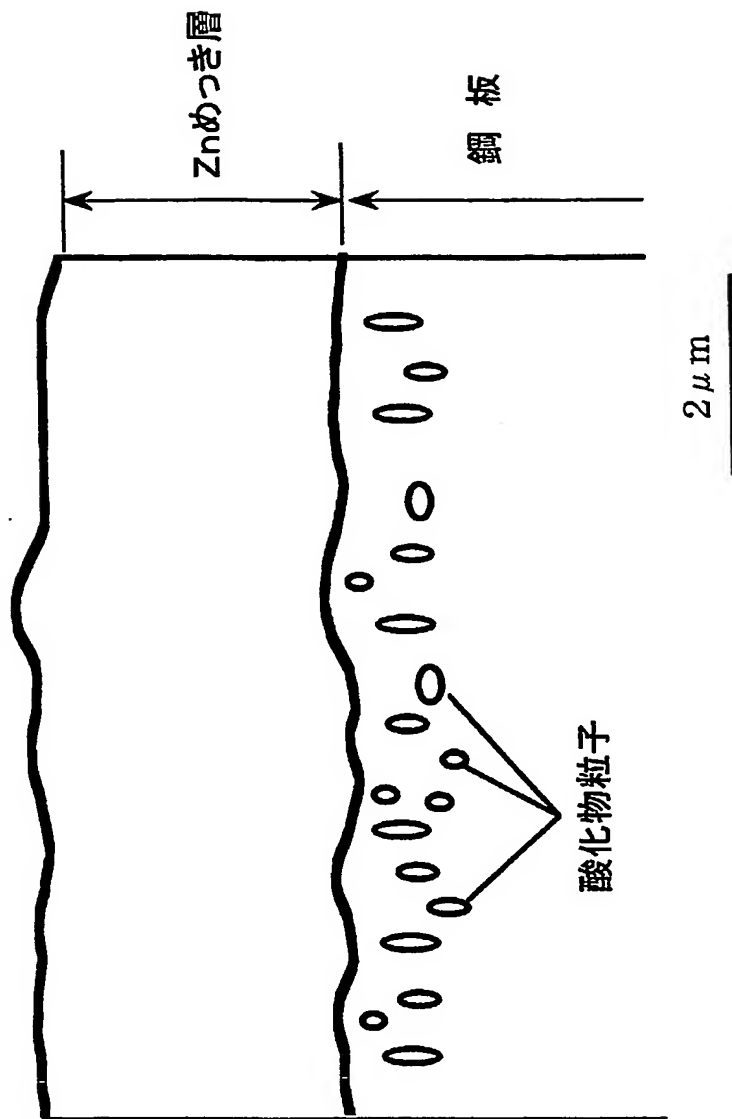
【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の断面の一例を示す模式図である。

【書類名】

図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 めっき密着性に優れ、強度と成形性を兼ね備えた熔融亜鉛めっき鋼板を提供する。上記熔融亜鉛めっき鋼板を、連続式亜鉛めっき製造設備で製造するにあたり、設備改造や工程を加えることなく低コストで製造する方法を提供する。

【解決手段】 質量%で、C：0.05～0.40%、Si：0.2～3.0%、Mn：0.1～2.5%含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなる鋼板の表面に、Al：0.01～1%を含有し、残部がZnと不可避免の不純物からなるZnめっき層を有し、さらに、該めっき層と鋼板の界面から2 μ m以内の鋼板内部にAl酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、又はAl、Si、Mnの2種以上からなる複合酸化物から選ばれる1種以上の酸化物粒子を含有することを特徴とする熔融亜鉛めっき鋼板。

【選択図】 なし

特願 2003-106210

出願人履歴情報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏名

新日本製鐵株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**